

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP05/002594

International filing date: 18 February 2005 (18.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-335734  
Filing date: 19 November 2004 (19.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

21.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年11月19日

出願番号 Application Number: 特願2004-335734

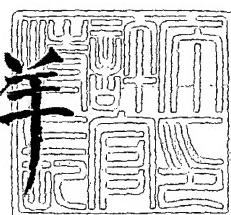
[ST. 10/C]: [JP2004-335734]

出願人 Applicant(s): 東邦チタニウム株式会社

2005年3月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P11437  
【提出日】 平成16年11月19日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C23C 26/00  
【発明者】  
  【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3-3-5 東邦チタニウム株式会社内  
  【氏名】 山本 仁  
【発明者】  
  【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3-3-5 東邦チタニウム株式会社内  
  【氏名】 深澤 英一  
【発明者】  
  【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3-3-5 東邦チタニウム株式会社内  
  【氏名】 荒井 文人  
【特許出願人】  
  【識別番号】 390007227  
  【氏名又は名称】 東邦チタニウム株式会社  
  【代表者】 野上 一治  
【代理人】  
  【識別番号】 100096884  
  【弁理士】  
  【氏名又は名称】 未成 幹生  
【手数料の表示】  
  【予納台帳番号】 053545  
  【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
  【物件名】 特許請求の範囲 1  
  【物件名】 明細書 1  
  【物件名】 図面 1  
  【物件名】 要約書 1  
  【包括委任状番号】 9704300

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

原料チタン鉱石を塩化する塩化炉本体の底部に塩素ガス分散手段を備えた四塩化チタン製造装置であつて、

上記塩素ガス分散手段は、多孔板と、この多孔板上に設けられた筒状の容器壁と、上記多孔板および上記容器壁で囲まれた領域に充填されたセラミックの小塊とかなり、

上記塩素ガス分散手段の容器壁の内面に、耐塩素部材を密着配置したことを特徴とする四塩化チタン製造装置。

**【請求項 2】**

前記耐塩素部材は、溶融石英、窒化ケイ素、あるいはアルミナからなることを特徴とする請求項 1 に記載の四塩化チタン製造装置。

**【請求項 3】**

前記塩素ガス分散手段の容器壁の内面に密着配置させた前記耐塩素部材は、互いに隣接する複数のセグメントからなり、

上記セグメントは、両端にそれぞれ凸部および凹部を有し、上記セグメントの凸部は、隣接するセグメントの凹部と隣接していて互いに嵌め込まれ、上記容器壁の内面全周に渡って水平方向に連設されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の四塩化チタン製造装置。

**【請求項 4】**

前記容器壁の内周に水平方向に連設された前記複数のセグメントを鉛直方向にも複数段配置することを特徴とする請求項 3 に記載の四塩化チタン製造装置。

**【請求項 5】**

前記耐塩素部材で前記容器壁の内面をコーティングすることを特徴とする請求項 1 に記載の四塩化チタン製造装置。

**【書類名】**明細書

**【発明の名称】**四塩化チタン製造装置

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、四塩化チタン製造装置に係り、特に、塩素ガスによる塩化炉の腐食損耗を抑制することにより長期間に渡る操業が可能な四塩化チタン製造装置に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

四塩化チタンは、純チタンインゴットを得るためのスポンジチタンの原料、あるいは酸化チタンの原料として、工業的に広く使用されている。この四塩化チタンは、ルチルあるいはイルメナイトと呼ばれるチタン鉱石に高温の塩素ガスを供給し、加熱下で塩素化することにより製造されている。

**【0003】**

チタン鉱石の塩素化に用いる塩素ガスは、腐食性が強く、鉱石と塩素ガスとの反応温度も1000℃付近という高温領域にあるため、塩素化反応を行わせる塩化炉の内壁は塩素ガスによる腐食の進行が激しく、短期間で内壁レンガが損傷してしまうため、耐塩素ガス性を有する部材でライニングしている。

**【0004】**

塩素ガスは、塩化炉底部に配置した塩素ガス分散手段（以下、分散手段と略称する）を介して塩化炉内部に導入される。分散手段は、塩素ガスを通す多孔板上に鋼鉄製リングを配置して容器壁とし、これら多孔板およびリングで囲まれた領域に高温の塩素ガスに耐え得る石英あるいは溶融石英の小塊からなる多孔質媒体を配設し、これを塩化炉底部に配置した構成となっている。この分散手段は、塩素ガス供給手段によって外部から供給された塩素ガスを、充填された多孔質媒体で分散させて、塩化炉内全体に塩素ガスを均一に噴出させ、この塩素ガス流によってチタン鉱石を吹き上げ、チタン鉱石および塩素ガスの流動層を生じさせて、塩素化を連続的かつ効率良く行なうためのものである。

**【0005】**

上述のように分散手段は塩化炉底部に配置されており、分散手段の中心部近傍から噴出する塩素ガスは、チタン鉱石に供給されて塩素化反応によって消費されるが、分散手段の外周部、すなわち分散手段の容器壁近傍から噴出する塩素ガスの一部は、分散手段の容器壁と接触する。このような分散手段容器壁が塩素ガスと高温において長時間接触すると、腐食が進行して容器壁が損耗し、さらに、分散手段の容器壁の損耗によって、分散手段に直接的に塩素ガスが接触しここから腐食が塩化炉本体にまで広がる。さらに、チタン鉱石および噴出する塩素ガスが形成する流動層ではチタン鉱石が激しく流動しており、塩化炉内壁に発生した腐食部分に接触・衝突を繰り返すことによってさらに塩化炉内壁の腐食損耗が促進される。

**【0006】**

このような機構によって塩化炉内壁の損耗が進行すると、塩化炉の強度が低下し損耗する恐れがあり、塩化炉を修復する必要が生じる。このように、塩化炉の損耗に起因する修理コストの増加、および操業の安全性の観点から重大な問題を有していた。

**【0007】**

このような問題に対し、塩素ガスの流れを鉛直方向に整流させるためのガイド管を備えた分散手段が提案されている。そのような分散手段の例として、例えば、チタン鉱石流動層底部に、正三角形、正方形、または正六角形の断面形状を有する複数のノズルを充填配置して、塩素ガスを鉛直にかつ均一に噴出させる分散手段が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

**【0008】**

一方、多孔板の下方に、多孔ガス供給管が水平方向に配置され、この多孔ガス供給管を取り囲むように多孔板の下方の空間に小塊を充填配置した分散手段が開示されている（例えば、特許文献2参照）。この分散手段では、ガス供給管の細孔からガスが噴出し、充填

された小塊の間隙によって分散されて上昇し、多孔板を経由して反応炉に供給される。このような構造によれば、多孔板が腐食あるいは損耗した場合にも、小塊の隙間からガスが噴出されるため、流動層が安定して形成される。

#### 【0009】

【特許文献1】特開昭52-013476号公報

【特許文献2】特開昭56-018211号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

しかしながら、特許文献1に記載の分散手段では、ノズル内壁にチタン鉱石等が付着して目詰まりを起こしたり、塩化炉底部の内壁近傍に部分的に生じるチタン鉱石の滞留部分（非流動部分）において塊状堆積物が形成され、ノズルが閉塞されるという問題を有していた。また、特許文献2に記載の分散手段では、多孔板の腐食や塩素供給流路の目詰まりは抑制されているものの、本願で問題とされている分散手段の容器壁および反応炉の内壁の塩素ガスによる腐食損耗の改善については記載されていない。

#### 【0011】

本発明は、上記状況に鑑みてなされたものであり、分散手段容器壁の塩素ガスによる腐食を抑制することによって、塩化炉本体内壁の腐食をも抑制し、塩化炉の寿命を延長させることのできる装置構造の提供を目的としている。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

本発明の四塩化チタン製造装置は、原料チタン鉱石を塩化する塩化炉本体の底部に塩素ガス分散手段を備えた四塩化チタン製造装置であって、塩素ガス分散手段は、多孔板と、この多孔板上に設けられたリング状の容器壁と、多孔板およびリング状の容器壁で囲まれた領域に充填されたセラミックの小塊とからなり、塩素ガス分散手段の容器壁の内面に、溶融石英、窒化ケイ素、あるいはアルミナからなる耐塩素部材を密着配置させたことを特徴としている。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

このような四塩化チタン製造装置によれば、塩素ガス分散手段の容器壁の内面に耐塩素部材が密着配置されているので、塩素ガスの接触による塩素ガス分散手段の容器壁の腐食損耗を効果的に抑制することができる。さらに、塩素ガス分散手段の容器壁の腐食損耗を抑制することにより、塩化炉本体の内壁が露出することもなく、塩化炉本体の腐食損耗をも防止することができる。したがって、従来に比べて塩化炉の寿命を大幅に延長することができる。結果的に、塩化炉の損耗に起因する製造コストの上昇、および操業の安全上の問題を解決することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0014】

本発明の最良の実施形態について図面を用いて以下に説明する。

図1は、本発明の塩素ガス分散手段を塩化炉本体1の底部に組み込んだ状態を示している。塩化炉本体1は、円筒状をなし、その上端部には、図示しない蓋が開閉自在に取り付けられている。塩化炉本体1の下端部は開口させられ、そこには、塩素ガス分散手段が設けられている。

#### 【0015】

すなわち、塩化炉本体1の下端面には、多数の細孔を有する多孔板4が取り付けられている。多孔板4の上面には、塩化炉本体1の内周面に嵌合した筒状の容器壁（分散手段容器壁）5が取り付けられている。容器壁5の内周には、容器壁5の全長に渡って耐塩素部材6が取り付けられている。多孔板4および容器壁5で囲まれる領域、すなわち分散手段内部には、耐塩素ガス性を有する小塊7が充填されて分散層を形成している。

#### 【0016】

多孔板4の下方には、ウインドボックス3が取り付けられている。また、ウインドボックス3には、塩素ガス導入ノズル2が取り付けられている。

#### 【0017】

図3は、図1のA-A線断面図である。図3に示すように、耐塩素部材6は、容器壁5の内面の円周方向の全長に渡って取り付けられている。耐塩素部材6は、容器壁5に対して密着配置されているのみならず、円周方向に沿って耐塩素部材6どうしが相互に密着している。図4は、容器壁5に密着配置された耐塩素部材を壁に対向する方向から見た例である。図4に示すように、耐塩素部材6のセグメント（繰り返し構成単位）が相互に凸部と凹部を隣接させて密着し、水平方向に連設されている。

#### 【0018】

本発明の耐塩素部材6の底部は、必ずしも図1に示すように容器壁5全体に密着配置する必要はなく、例えば図2に示すように、容器壁5の下部においては小塊7が直接容器壁5に接していてもよい。

#### 【0019】

本発明の耐塩素部材6を容器壁5に密着配置させる配置形態としては、図4（A）および（B）に示すように、耐塩素部材を矩形状のセグメント、あるいは耐塩素部材の凸部が隣接する耐塩素部材の凹部に嵌まるような形状のセグメントとし、このセグメントを水平方向に相互に連設させ、図3に示すように容器壁5の全周に渡って配置することが好ましい。このようにセグメントを配置することで、容器壁5の曲面形状に沿って耐塩素部材を密着させることができ、多孔板4から噴出した塩素ガスが耐塩素部材の接合部内をリークする現象を抑制することができる。また、セグメントとしては図4に挙げた形状のもの以外にも、繰り返し隣接させて密着配置できる形状であれば任意の形状とすることができます。

#### 【0020】

さらに、図4で示した1段のセグメントを複数段用いて鉛直方向に密着配置させても良く、また、鉛直方向にも凸部と凹部を有するセグメントを用いて、水平方向・鉛直方向共に密着配置してもよい。

#### 【0021】

本発明の分散手段のうち、耐塩素部材6で容器壁5を保護した層（以下、保護層と略称する）の内径は、容器壁5の内径に対して、80～95%の範囲に入るように構成することが好ましい。保護層の内径が80%以下になると、保護層の厚みが増して容器壁5の保護性能が向上するものの、塩素ガスが噴出する分散手段の面積が減少するため分散手段内を通過する塩素ガスの空塔速度が上昇して分散手段内に保持された小塊7が飛散して好ましくない。一方、保護層の内径が容器壁5の内径に対して95%を超えるようになると、保護層の厚みが不足し、容器壁5への保護性能が低下し好ましくない。

#### 【0022】

保護層に用いる耐塩素部材6はできる限り緻密な方が好ましい。耐塩素部材6の気孔率が高いとその間を塩素ガスが流れやすくなつて容器壁5に到達するばかりでなく、耐塩素部材6自身の腐食損耗を助長する恐れがあるからである。耐塩素部材6の気孔率は、15%以下の範囲のものを選択することが好ましい。

#### 【0023】

耐塩素部材6の下端は、図2に示すような矩形でも良いが、図5に示すように内部を斜めに形成しても良い。このように耐塩素部材6の下部を斜めに形成しておくことで、塩素ガスの流通時に耐塩素部材6に加えられる抵抗を小さくすることができる。

#### 【0024】

本発明の耐塩素部材6の材質は、溶融石英、窒化ケイ素、あるいはアルミナで構成することが好ましいが、優れた耐塩素ガス性を有していれば特に限定されず、上記以外の酸化物や窒化物等、任意の部材を用いることができる。

#### 【0025】

分散手段を構成する容器壁5の内部に充填する小塊7は、自然石を用いることでその機

能を発揮させることができるが、石英の含有率が高い小塊を用いることが好ましい。また、小塊に代えて溶融シリカ片を用いても良い。

#### 【0026】

分散手段を構成する小塊7の大きさは、小塊7で構成された分散層全体の嵩密度が、1.0～2.0 g/cm<sup>3</sup>の範囲に入るような大きさを選択することが好ましい。嵩密度が上記範囲未満の場合は、塩素ガスが適度に分散されず、塩素化反応の効率が低下する。一方、上記範囲を超える場合は、塩素ガスの流通に対する抵抗が大きくなり好ましくない。上記範囲の嵩密度で構成された保護層を形成することで、塩素ガスの流通抵抗を適度に抑えつつ、チタン鉱石との塩素化反応を効率良く行わせることができる。

#### 【0027】

分散手段の容器壁5および多孔板4を構成する材料は特に制限されないが、耐久性、耐高温性、加工性および耐塩素ガス性を有することが求められ、そのような材料としては、炭素鋼やステンレス鋼が好ましい。

#### 【0028】

また、容器壁5および多孔板4の内面は、前述した耐塩素部材6を構成するシリカあるいはアルミナで予めコーティングしておいても良い。このようなコーティング処理を行つておくことで、耐塩素ガス性を向上させることができ、その結果、塩化炉の寿命延長に資することができる。

#### 【0029】

塩素ガス導入ノズル2から供給された室温近傍の塩素ガスは、ウインドボックス3に導入されて、上方に設けられた多孔板4に供給される。多孔板4の細孔を通じて、塩素ガスは分散手段内部に供給される。供給された塩素ガスは、分散手段に充填された小塊7からなる分散層の間隙を上昇しながらさらに分散され、塩化炉本体1内部に噴出する。噴出した塩素ガスは図示しないチタン鉱石と混合されて流動層を形成し、チタン鉱石の塩素化反応が進行する。

#### 【0030】

ここで、従来の分散手段においては、塩素ガスが上昇する際に、分散手段容器壁5に接触し、腐食損耗が進行していた。さらに、この腐食損耗が進行し塩化炉内壁レンガが直接塩素ガスに露出され、塩化炉本体にまで腐蝕損耗が進行する場合もあった。しかしながら、本発明の分散手段では、分散手段容器壁5に耐塩素ガス性に優れた耐塩素部材6が密着配置されているので、分散手段容器壁5の腐食が効果的に抑制される。したがって、塩化炉内壁の耐塩素部材で被覆されていない箇所が露出することもなく、四塩化チタン製造装置を長期にわたって安全に操業することが可能である。

#### 【0031】

以上述べた本発明の分散手段を塩化炉に適用することにより、分散手段および塩化炉本体を構成する内壁レンガの腐食損耗を効果的に抑制することができる。

#### 【実施例】

#### 【0032】

図1に示した装置を用いて、以下の条件のもとにチタン鉱石を塩素化して四塩化チタンを製造した。塩素化に際しては、分散手段上部にチタン鉱石とコークスを充填してこれらからなる層を形成させた後、所定量塩素ガスを供給して四塩化チタンを製造した。四塩化チタンの製造開始から、3ヶ月、6ヶ月、9ヶ月および12ヶ月のタイミングで塩化炉本体の壁面温度を計測したが、顕著な温度上昇は認められなかった。これは塩化炉内壁レンガの腐食損耗が進行していないことを示している。塩化炉の運転開始から18ヶ月後、塩化炉を停止して塩化炉本体の内壁を観察したが、大きな損傷が見られなかつたので、一部補修後、次の運転に供した。また、分散手段を通過する塩素ガスの圧力損失も安定しており、分散手段の多孔板および小塊の充填層等に閉塞は認められなかつた。

#### 【0033】

##### 1) 小塊

材質：石英小塊

- 大きさ：10～50mm
- 2) ウィンドボックス  
材質：炭素鋼（SS400）  
外径：2000mm
- 3) 耐塩素部材  
材質：溶融石英  
気孔率：11%
- 4) 塩素ガス  
原料：塩化マグネシウムの電解により生成した塩素ガス。  
塩素濃度：95%  
流量：20m<sup>3</sup>/分
- 5) 鉱石  
品種：合成ルチル  
TiO<sub>2</sub> 純度：96%
- 6) コークス  
品種：石油系カルサインドコークス

#### 【比較例】

##### 【0034】

耐塩素部材6を密着配置しない以外は実施例1と同じ装置および条件で、四塩化チタンの製造を開始した。製造開始から、3ヶ月、6ヶ月、9ヶ月、12ヶ月のタイミングで塩化炉本体の壁面温度を計測したところ、運転開始9ヶ月目から炉壁の温度上昇がみとめられ、塩化炉内壁レンガの損耗が進行しているものと判断した。このため運転開始から10ヶ月目で炉を停止して塩化炉内部を調査したところ、分散手段外周部上方の塩化炉本体の内壁が塩素ガスの腐食によると思われる損傷を大きく受けている。

#### 【産業上の利用可能性】

##### 【0035】

以上のように、本発明の四塩化チタン製造装置によれば、分散手段および塩化炉本体の腐食損耗が抑制されるので、塩化炉の損耗に起因する製造コストの上昇、および操業の安全上の問題を解決することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0036】

【図1】本発明の四塩化チタン製造装置を示す模式断面図である。

【図2】本発明の四塩化チタン製造装置の他の実施形態を示す模式断面図である。

【図3】図1、2および4におけるA-A線断面図である。

【図4】本発明の耐塩素部材の配置方法を示す模式図である。

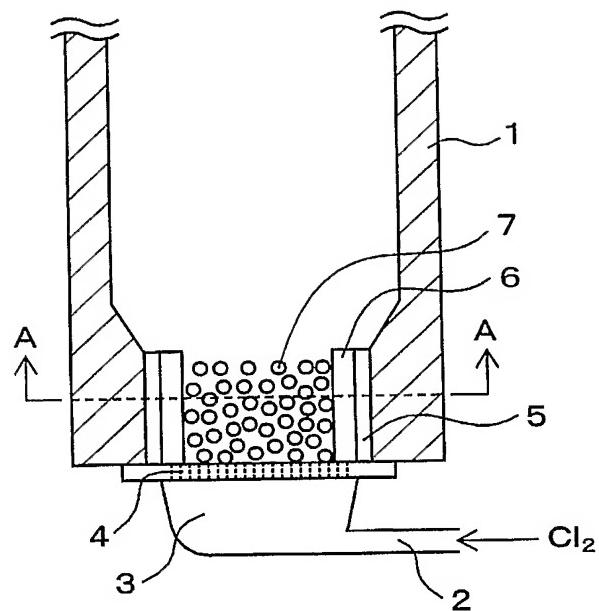
【図5】本発明の四塩化チタン製造装置の他の実施形態を示す模式断面図である。

#### 【符号の説明】

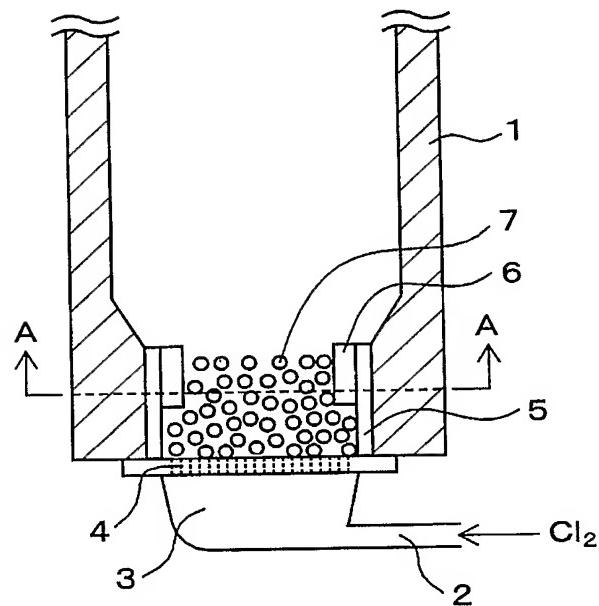
##### 【0037】

- 1 塩化炉本体
- 2 塩素ガス導入ノズル
- 3 ウィンドボックス
- 4 多孔板
- 5 分散手段容器壁
- 6 耐塩素部材（保護層）
- 7 小塊

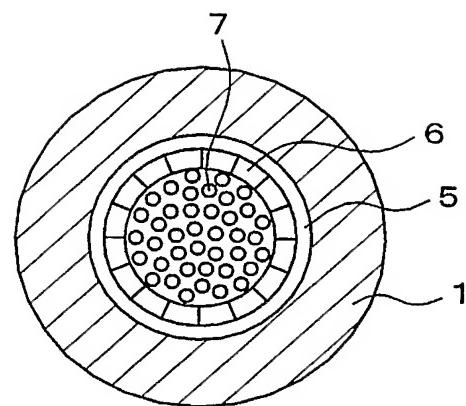
【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



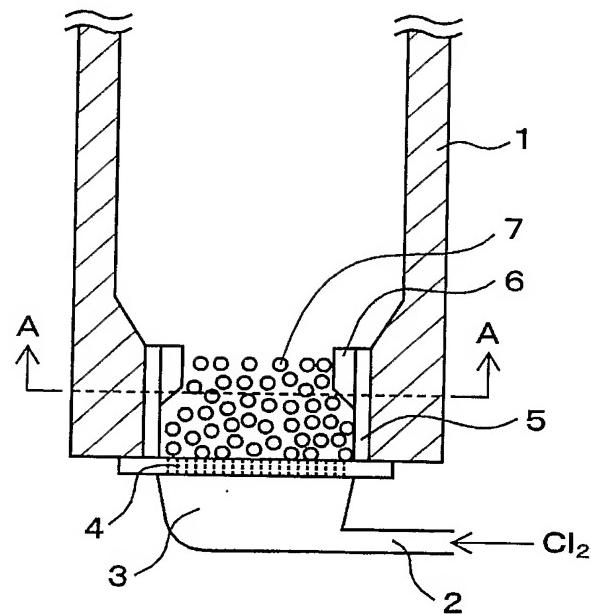
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】分散手段および塩化炉本体の塩素ガスによる腐食を抑制することによって、塩化炉の寿命を延長させる。

【解決手段】原料チタン鉱石を塩化する塩化炉本体の底部に塩素ガス分散手段を備えた四塩化チタン製造装置であって、塩素ガス分散手段は、多孔板と、この多孔板上に設けられた筒状の容器壁と、多孔板および容器壁で囲まれた領域に充填されたセラミックの小塊とからなり、塩素ガス分散手段の容器壁の内面に、耐塩素部材を密着配置したことを特徴とする四塩化チタン製造装置を提供する。

【選択図】 図1

特願 2004-335734

## 出願人履歴情報

識別番号 [390007227]

1. 変更年月日 1994年 7月 5日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号  
氏 名 東邦チタニウム株式会社